

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-239423

(P2000-239423A)

(43)公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 J 7/00  
5/18  
// B 32 B 27/34

識別記号  
CFG

F I  
C 08 J 7/00  
5/18  
B 32 B 27/34

テマコト<sup>®</sup>(参考)  
4 F 0 7 1  
4 F 0 7 3  
4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願平11-43480

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(22)出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)

(72)発明者 古谷 浩行

大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学工業株  
式会社滋賀工場内

(72)発明者 田嶋 正一

大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学工業株  
式会社滋賀工場内

(74)代理人 100094248

弁理士 楠本 高義 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着フィルムの製造方法および接着フィルム

(57)【要約】

【課題】基材ポリイミドフィルムと熱可塑性樹脂との  
良好な密着性を有する接着フィルムを提供する。

【解決手段】ポリイミドフィルムの片面又は両面に熱  
可塑性樹脂を配置したポリイミドフィルムを基材とした  
接着フィルムにおいて、基材ポリイミドフィルムに、ま  
ず、加熱処理などの物理処理を施した上で、特定の表面  
改質剤により処理を施し、接着層を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 接着フィルムの製造方法であって、基材ポリイミドフィルムの片面または両面に物理的処理を施す工程；該基材ポリイミドフィルムの物理的処理を施した片面または両面を、基材ポリイミドフィルム表面上の官能基と反応し得る官能基を含む表面改質剤により、表面改質処理する工程；および該基材ポリイミドフィルムの、物理的処理および表面改質処理を施した片面又は両面に接着層を設ける工程を含むことを特徴とする、接着フィルムの製造方法。

【請求項2】 前記基材ポリイミドフィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする、請求項1に記載の接着フィルムの製造方法。

【請求項3】 前記表面改質剤が、第1級アミンであることを特徴とする、請求項1または2に記載の接着フィルムの製造方法。

【請求項4】 前記物理的処理が、加熱処理、コロナ処理、プラズマ処理、スパッタリング処理、サンドブラスト処理および金属ナトリウム処理からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする、請求項1から3までのいずれかに記載の接着フィルムの製造方法。

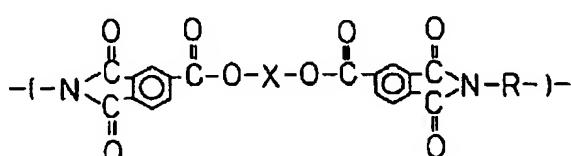
【請求項5】 前記加熱処理が、少なくとも遠赤外線処理若しくは熱風循環加熱処理のいずれか一方あるいはその両方の組み合わせであることを特徴とする、請求項4に記載の接着フィルムの製造方法。

【請求項6】 前記接着層が、熱可塑性ポリイミドを含むことを特徴とする、請求項1から5までのいずれかに記載の接着フィルムの製造方法。

【請求項7】 前記熱可塑性ポリイミドが、一般式

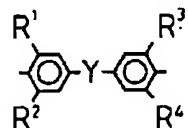
(1)

【化1】



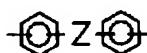
(ここで、Xは、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、又は

【化2】

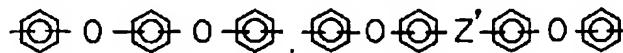


のいずれかを表す。)で表される基であり、Rは、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、または、一般式

【化4】

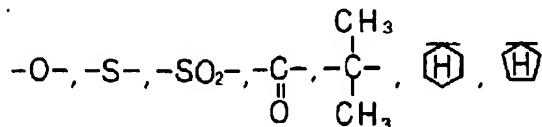


(式中、Zは、



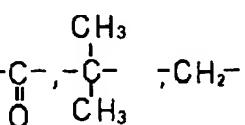
(式中、Z'は、結合、

【化7】

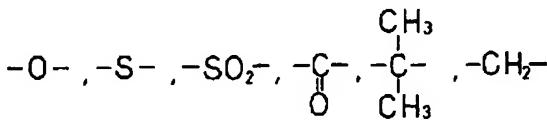


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、又はハロゲンを示し、Yは、

【化3】



【化5】



のいずれかを示す)で表される基、

【化6】

のいずれかを示す)で表される基のいずれかである。)で表される繰り返し単位を有するポリイミドであることを特徴とする、請求項1から6までのいずれかに記載の接着フィルムの製造方法。

【請求項8】 請求項1から7までのいずれかに記載の接着フィルムの製造方法により製造される接着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着フィルムの製造方法および接着フィルムに関する。より詳しくは、電子部品、電子回路基板等の固定又は絶縁用等の機械的強度と耐熱性を要求されるフィルムまたはテープに用いられる、基材ポリイミドフィルムに熱可塑性樹脂層を設けてなる接着フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高機能化、高性能化、および小型化が進み、それに伴って電子部品の小型化および軽量化も進んできている。そのため半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料又は配線部品も、より高密度、高機能、かつ高性能であることが求められる。特に、半導体パッケージ、C0L（チップオンロード）またはLOC（リードオンチップ）パッケージ、あるいはTAB（テープオートマーティッドボンディング）パッケージやMCM（マルチチップモジュール）等の高密度実装材料や多層FPC（フレキシブルプリント基板）等のプリント配線板材料、さらには超伝導コイル被覆材料や航空宇宙材料として好適に用いることのできる良好な機械的特性や耐熱特性、絶縁特性を示す接着材料が求められている。

【0003】従来、半導体パッケージやその他実装材料において、良好な機械的特性や耐熱性、絶縁特性を示す接着材料として、主にエポキシ樹脂やポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸組成物等が使われていた。しかし、これらの接着剤は、有機溶媒溶液またはペーストの状態で、基板上に塗布して使用されるため、乾燥、硬化に長時間を要し、また基板上等に樹脂溶液またはペーストを塗工する際に厚みムラを生じやすい等作業性に問題がある。さらに、乾燥、硬化時に発生するガスによってダイパッド等の基板や半導体素子が汚染され、ワイヤーボンディング不良等の問題が生じる。

【0004】これら問題点を解決するために、上記のような従来の接着材料に代わるものとして、耐熱特性、機械的特性に優れる絶縁材料であるポリイミドフィルムに、熱可塑性ポリイミド樹脂や高耐熱性エポキシ樹脂等からなる接着層を設けたポリイミドフィルムを基材とする接着フィルムが提案されている。

【0005】このようなポリイミドフィルムを基材とする接着フィルムの製造方法としては、ポリイミドフィルムの片面または両面に、溶液状態の樹脂を塗工し乾燥させて製造する塗工法と、ポリイミドフィルムの片面または両面に樹脂フィルムとを加熱貼合せ加工し製造する熱ラミネート法がある。熱ラミネート法によれば、基材となるフィルムの両面または片面に熱可塑性フィルムを加熱圧着することによって接着フィルムを得ることができる。従って、瞬時に接着でき、作業性を大幅に改善できる。さらに、熱圧着時にガスの発生を伴わないため半導

体素子や基板の汚染の問題も改善できる。また、このような接着フィルムにおいては、基板に樹脂溶液やペーストを直接塗工する方法における接着層厚の不均一をきたすそれがなく、引き続くワイヤーボンディングに支障をきたしたり、半導体素子に不均一な歪みを生じさせる問題が生じず、高信頼性の半導体装置を得ることが期待できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、一般的に基材として用いられるポリイミドフィルムは、種々の樹脂フィルムとの密着性に乏しく、塗工法および熱ラミネート法のいずれによって得られた接着フィルムも、ポリイミドフィルム基材と接着層との十分な密着性が得られにくいという問題点を有していた。ポリイミドフィルム基材と接着層の密着性が不十分であると、打ち抜き加工時にバリの発生を起こしたり、電子配線回路に用いるときに金属導体線と絶縁層である樹脂との間で隔離が起こる。さらに、リードフレーム、ダイパッドとの接着時に基材と接着層間で剥離したり、またパッケージクラックの原因となるパッケージ内における剥離を起こす等加工性やパッケージング信頼性が劣ることになる。

【0007】そこで、上記従来の問題点を解決し、機械的特性や耐熱性、絶縁性に優れ、基材のポリイミドフィルムと接着層の密着性が良好な接着フィルムを提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったのである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の接着フィルムの製造方法の要旨とするところは、基材ポリイミドフィルムの片面または両面に物理的処理を施す工程；該基材ポリイミドフィルムの物理的処理を施した片面または両面を、基材ポリイミドフィルム表面上の官能基と反応し得る官能基を含む表面改質剤により表面改質処理する工程；および該基材ポリイミドフィルムの、物理的処理および表面改質処理を施した片面又は両面に接着層を設ける工程を含むことにある。

【0009】かかる接着フィルムの製造方法において、上記基材ポリイミドフィルムは、非熱可塑性ポリイミドフィルムであり得る。

【0010】かかる接着フィルムの製造方法において、上記表面改質剤は、第1級アミンであり得る。

【0011】かかる接着フィルムの製造方法において、上記物理的処理は、加熱処理、コロナ処理、プラズマ処理、スパッタリング処理、サンドブラスト処理および金属ナトリウム処理からなる群より選択される1種以上であり得る。

【0012】かかる接着フィルムの製造方法において、上記加熱処理は、少なくとも遠赤外線処理若しくは熱風循環加熱処理のいずれか一方あるいはその両方の組み合わせであり得る。

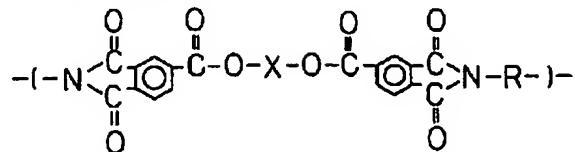
【0013】かかる接着フィルムの製造方法において、上記接着層は、熱可塑性ポリイミドを含み得る。

【0014】かかる接着フィルムの製造方法において、

上記熱可塑性ポリイミドは、一般式(1)

【0015】

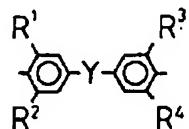
【化8】



【0016】(ここで、Xは、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、又は

【0017】

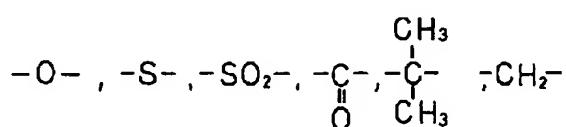
【化9】



【0018】(式中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、それぞれ独立して、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、又はハロゲンを示し、Yは、

【0019】

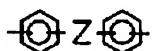
【化10】



【0020】のいずれかを表す。)で表される基であり、Rは、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、または、一般式

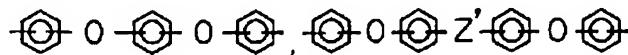
【0021】

【化11】



【0022】(式中、Zは、

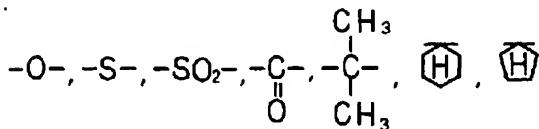
【0023】



【0026】(式中、Z'は、結合

【0027】

【化14】



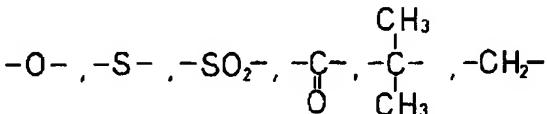
【0028】のいずれかを示す)で表される基のいずれかである。)で表される繰り返し単位を有するポリイミドであり得る。

【0029】本発明の接着フィルムの要旨とするところは、上記の接着フィルムの製造方法により製造されることにある。ことにある。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の接着フィルムは、基材ポリイミドフィルムの片

【化12】



【0024】のいずれかを示す)で表される基、

【0025】

【化13】

面または両面に物理的処理を施した後、該物理処理を施した面に、さらに表面改質剤により表面改質処理を施し、処理を施した面に接着層を設けることによって得られる。

【0031】まず、基材ポリイミドフィルムとしては、当業者に公知のいずれのポリイミドフィルム使用し得る。このようなポリイミドフィルムは、市販されており、代表的には、鐘淵化学工業株式会社製のアピカルシリーズ、デュポン社製のカプトンシリーズ、宇部興産株式会社製のユーピレックスシリーズ、日東電工株式会社製のU-フィルムシリーズ等がある。

【0032】具体的には、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドあるいはポリエステルイミド等を挙げることができ、非熱可塑性、熱可塑性、熱硬化性のいずれをも含み、ポリイミド樹脂の分子構造は限定されないが、特には、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることが好ましい。

【0033】ここでポリイミドフィルムの厚みは特に限定されず、数μm～数mmである。通常のフィルムの厚みは3～300μmであり、好ましくは5～125μm、より好ましくは5～75μmである。

【0034】本発明においては、このような基材ポリイミドフィルムの表面改質に物理的処理を施す。物理的処理の方法は特に限定されないが、代表的には、加熱処理、コロナ処理、プラズマ処理、スパッタリング処理、サンドブラスト処理、および金属ナトリウム処理からなる群より選択される1種あるいは2種以上の組み合わせである。

【0035】ここで、加熱処理の方法は、特に限定されず、当業者に公知の装置を用いて処理できる。例えば、遠赤外線処理、熱風循環加熱処理、あるいはそれらの組み合わせが好ましい。加熱温度は最高温度が、100℃～700℃の範囲であることが好ましい。更に好ましくは、最高温度が200～600℃の範囲である。加熱最高温度がこの範囲より高温側の場合、ポリイミドフィルムが熱分解しフィルムの機械的強度、電気特性が大きく低下する。また、低温側の場合、所望の接着性に対する効果が得られない。その処理時間は、最高温度によって異なるが、最高温度での曝露時間が1～120秒の範囲であり得る。好ましくは3～800秒の範囲であり、より好ましくは5～400秒の範囲であり、特に好ましくは、10～300秒の範囲である。また、加熱処理において、フィルムをロールツーロールにて行う場合、加熱処理温度を段階的に設定することもできる。例えば、200℃、400℃、600℃、400℃、200℃に加熱炉の温度を設定し、それぞれの炉の曝露時間を200秒ずつとして処理し得る。あるいは加熱処理温度を段階的に設定せず、加熱炉を全て500℃に設定し、フィルムの加熱処理を実施することもできる。

【0036】コロナ処理を行なう場合、電極は特に限定されないが、例えばアルミニウム電極が用いられ得る。コロナ放電処理を行なう場合、フィルムの熱膨張により生じる皺を防ぐ為、フィルムの幅方向に伸びを付与し、コロナ放電処理を1回または複数回にわたって施すこともできる。処理密度は、50～800w·min/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。その処理時間については、1～1200秒の範囲であり得、より好ましくは、3～800秒の範囲が好ましい。特に好ましくは、5～400秒の範囲、10～300秒の範囲である。

【0037】本発明におけるプラズマ放電処理は、いわゆる真空プラズマ処理あるいは減圧プラズマ処理、および常圧プラズマ処理あるいは大気圧プラズマ処理などであり得る。特に、100～1000Torrの範囲の圧力下で行なうことが好ましい。また、常圧プラズマ処理は比較的設備費等が安価であり好ましく用いられる。

【0038】プラズマ放電処理に用い得る電極は、金属、ガラス、石英、セラミック等を、表面をグロー放電

によって励起されたプラズマのエネルギーによって分解されない誘電体で被覆して作成する。電極に印加する高電圧の周波数は、1～500KHz、好ましくは1～20KHzであり、2000～8000V、好ましくは3000～5000Vの電圧印加によりグロー放電が起こる。

【0039】プラズマガスを形成するのに用いられ得るガスは、例えば、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン、ネオン、ラドン、窒素等の不活性ガス、また酸素、空気、一酸化炭素、二酸化炭素、四塩化炭素、クロロホルム、水素、アンモニア、カーボンテトラフルオライド、トリクロロフルオロエタン、トリフルオロメタン等である。また、公知のフッ化ガスあるいは上記ガスの混合ガスでも良い。好ましい混合ガスの組み合わせは、アルゴン/酸素、アルゴン/アンモニア、アルゴン/ヘリウム/酸素、アルゴン/二酸化炭素、アルゴン/窒素/二酸化炭素、アルゴン/ヘリウム/窒素、アルゴン/ヘリウム/窒素/二酸化炭素、アルゴン/ヘリウム、アルゴン/ヘリウム/アセトン、ヘリウム/アセトン、ヘリウム/空気、アルゴン/ヘリウム/シランである。

【0040】処理密度は、100～10000w·min/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。更に好ましくは、300～7000w·min/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。上記範囲を大きく逸脱すると所望の効果が得られない。

【0041】スパッタリング処理は、限定されないが、直流2極スパッタ法、バイアススパッタリング、非対称交流スパッタリング、ゲッタススパッタリング、および高周波スパッタリングが挙げられる。

【0042】サンドブラスト処理は、研削材を圧縮空気でフィルム表面に吹きつけることにより表面処理を行なうものである。例えば、サンドブラスト吹き出しノズルを備えるサンドブラスト装置を使用することができる。研削材の吹き出し量は、適宜調節され、処理後に研削材や被研削物がポリイミドフィルム表面に残らず、ポリイミドフィルムの強度が低下しないような条件にする必要がある。具体的には、研削材として代表的にはけい砂が用いられる。けい砂の粒径は、0.05～10mm、好ましくは0.1～1mmである。ブラスト距離は、100～300mmとすることが好ましい。ブラスト角度は、45度～90度、より好ましくは45度～60度である。ブラスト量は、1～10kg/minであることが好ましい。研削深さは、0.01μm～0.1μmにとどめ、フィルムの強度が低下しないようにする。

【0043】このような物理的処理を施した後にさらに基材ポリイミドフィルムに表面改質処理を施す。この処理に施される表面改質剤としては、フィルム表面に塗布する等の処理により、フィルムの耐熱性、機械的特性等の諸特性を損なうことがなくフィルム表面を改質しポリイミドフィルム基材と熱可塑性樹脂の密着性を向上できるものであれば何でも良い。例えば、アルコキシシラン

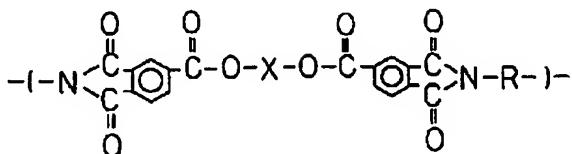
基を有する化合物であるシランカップリング剤、反応性基を有するシロキサンオリゴマー、シロキサン構造を分子鎖中に有するシロキサンジアミン、その他チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、低分子量のヘキサメチレンジアミン、イソフォロンジアミン等脂肪族ジアミンあるいはそのオリゴマー、イソフォロンジイソシアネート等脂肪族ジイソシアネートあるいはそのオリゴマー等が挙げられる。フィルム面の溶媒可溶性、塗工安定性、耐熱性、および物理処理との組み合わせにおいて、接着性の向上が飛躍的に伸びる点から脂肪族ジアミン、特に脂肪族の第一級アミンが好ましい。

【0044】表面改質剤による処理方法は特に限定されない。上記のいずれかの表面改質剤を適当な溶媒に溶かし、基材ポリイミドフィルムの表面改質に溶媒溶液を液状又は霧状に吹き付けたり、溶媒溶液を含浸させたローラーや刷毛などで表面に塗布し得るが、他のいずれの方法も採用され得る。溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン・メチルエチルケトンなどのケトン類、ジメチルエーテルなどのエーテル類が用いられる。表面改質剤を溶媒に溶解して用いる場合の濃度は特に限定されないが、20重量%以下、特に0.1重量%以上5重量%以下で処理するのが好ましい。

【0045】さらに、2種あるいはそれ以上の表面改質剤を適宜組み合わせて混合して使用し得る。

【0046】本発明においては、物理的処理を施した基材ポリイミドフィルム表面に上記の表面処理を施すことにより、基材ポリイミドフィルムと接着層との接着強度が増加する。

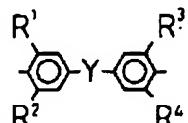
【0047】限定はされないが、例えば、基材ポリイミドフィルムとして非熱可塑性フィルムを選択し、物理処理として加熱処理を選択し、表面改質処理剤として第一級アミンを選択してこれらを組み合わせる方法が好ましい。



【0053】(ここで、Xは、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ジフェニレン基、又は

【0054】

【化16】



【0048】その機構は現在明らかではないが、表面処理剤の効果が加熱処理により何らかの物理的化学的性質が変化した非熱可塑性ポリイミドフィルムにおいて、特に、顕著に発現されたものと考えられる。

【0049】本発明において、接着層となる樹脂組成物としては、熱可塑性樹脂が挙げられ、加熱により接着性を発現するもので、200°Cの加熱で分解を生じない樹脂であれば使用し得る。例えば、ポリエチレン、塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリフェニレンサルファイト、ポリバラフェニレンサルファイト、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエステル、ポリアリレート、およびポリエスチルイミド、ポリエーテルイミド、ポリシロキサンイミド、ポリエーテルアミドイミド等の屈曲基を有するイミドであり熱可塑性を示すポリイミド系樹脂等が挙げられる。特に、熱可塑性ポリイミドが、耐熱性、高絶縁性の点から、本発明においては、好適に接着樹脂として用いことができる。

【0050】このような熱可塑性樹脂をそのまま、あるいは適宜溶媒溶液に溶解させ、表面処理を行なった基材ポリイミドフィルムに、塗布あるいは加熱貼合せ加工する。本発明において、接着層を形成するために用いられる熱可塑性樹脂は特に限定されないが、基材ポリイミドフィルムと加熱貼合せをする場合は、ガラス転移温度が300°C以下の熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。ガラス転移温度が300°C以上の場合、加熱貼合せを300°Cより高い温度で行なわなければならず、加熱装置が高価なものになるためである。

【0051】特に好ましい熱可塑性樹脂は、一般式

(1)

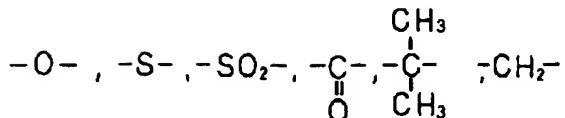
【0052】

【化15】

【0055】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、又はハロゲンを示し、Yは、

【0056】

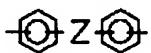
【化17】



【0057】のいずれかを表す。)で表される基であり、Rは、p-フェニレン、m-フェニレン、ジフェニレン基、または、一般式

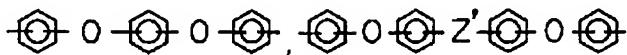
【0058】

【化18】



【0059】(式中、Zは、

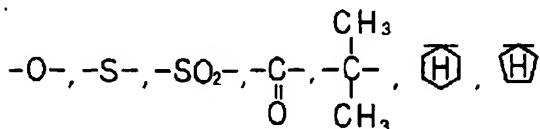
【0060】



【0063】(式中、Z'は、結合

【0064】

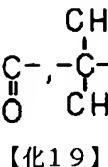
【化21】



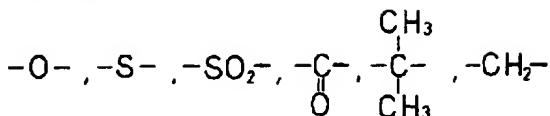
【0065】のいずれかを示す)で表される基のいずれかである。)で表される繰り返し単位を有するポリイミドである熱可塑性ポリイミドである。上述の繰り返し単位を有することにより、吸湿率が低い接着層を形成することができ、このことによって、本発明の接着フィルムを電子・電機部品用途に応用するときに吸湿による発泡などの不都合を低減することが出来る。

【0066】本発明に係る接着層を形成する樹脂組成物には、上記の樹脂の他に、接着性を阻害しない程度に他の成分を加えることができる。このような他の成分は、例えばエポキシ、ジイソシアート、シアナートエステル、アクリル/メタクリル、アセチレン末端イミドオリゴマー、アリルビスナジイミドなどの樹脂であり、特にエポキシ樹脂が好ましく用いられ得る。本発明に使用できるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール系エポキシ樹脂、フェノールノボラック系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック系エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック系エポキシ樹脂、ポリフェノール系エポキシ樹脂、ポリグリコール系エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリシロキサン等が挙げられるが、これに限定されない。

【0067】エポキシ樹脂をポリイミド樹脂に混合する場合、混合割合は、ポリイミド100重量部に対して、1~50重量部、好ましくは5~30重量部である。エ



【化19】



【0061】のいずれかを示す)で表される基、

【0062】

【化20】

ポキシ樹脂を加えることにより接着性が増加するが、1重量部より少ないと効果が発現できず、50重量部より多くなれば耐熱性等の特性が劣る場合がある。

【0068】さらに、本発明における基材ポリイミドフィルムおよび/または接着層に適宜フィラーなどを添加することもできる。例えば、基材ポリイミドフィルムあるいは接着層のいずれかまたは双方に、無機微細粉体を添加できる。この無機微細粉体は、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaHPO}_4$ 、および $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ からなる群より選択されるが、これに限定されない。

【0069】本発明の接着フィルムとは、非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面もしくは両面に熱可塑性樹脂からなる接着層を設けた接着フィルムであり、形態として特に限定されるものではなく、ある一定の長さで裁断されたシート状、あるいは連続的にロール状に巻かれたテープ状のものであってもよい。

【0070】本発明により製造されたポリイミドフィルムを基材とした接着フィルムは、多層FPC(フレキシブルプリント基板)や半導体装置のダイパッドボンディング用、半導体装置のリード固定用、あるいはCOOL(Chip on Lead)又はLOC(Lead on Chip)、TAB(Tape Automated bonding)用等の実装用材料等が挙げられ、特に耐熱性、接着部の高信頼性、電気絶縁特性等の利点から自動車積載部品の接着用途、電子部品及び半導体装置用接着材料として好適に用いることができる。

【0071】以上、本発明に係る接着フィルムについて実施の形態を説明したが、本発明は、これらの実施の形態のみに限定されるものではなく、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲内で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施しうるものである。

【0072】

【実施例】(参考例1)

熱可塑性ポリイミド前駆体の合成

まず、本発明の接着フィルムの接着層を形成する為の接

着剤を得た。系全体を氷水で冷やし、窒素置換をした2000mlの三口のセバラブルフラスコに33.2gの3,3',4,4'ペンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという。）、287gのジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）を探り、スターラーを用いて攪拌することにより充分に溶解させた。続いて、43.1gの2,2'ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン（以下、BAPPという。）を20gのDMFに溶解させ投入し反応させた。15分間の攪拌の後、76.0gの3,3',4,4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（以下、TMEG）を150gのDMFを用いて投入した。さらに15分間の攪拌の後、80.0gのBAPPを150gのDMFに溶解させて投入し反応させた。30分間の攪拌の後、さらに3.1gのTMEGを44.5gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、106gのDMFを投入し攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。さらに、この溶液に、0.3gのCaHPO<sub>4</sub>を加えて均一になるまでよく攪拌した。

【0073】（実施例1）以下に接着フィルムの作製方法を示す。基材となるポリイミドフィルムとして、非熱可塑性ポリイミドフィルムである15μm厚のアピカルHP（鐘淵化学工業社製）を、上下面に遠赤加熱バーを配置したオーブンで450°Cにて2分間、ピン枠に固定して加熱処理した後に、それぞれの面にイソフォロンジアミンの2重量%メタノール溶液を均一にバーコーターを用いて塗布した後、80°Cで1分加熱し乾燥させた。

【0074】参考例で得られた熱可塑性ポリイミド前駆体のDMF溶液を、上記のように処理したHPフィルムの両面に乾燥上がりの厚みがそれぞれ5μmになるようにバーコーターを用いて塗工して、120°Cで3分間乾

燥させた。その後に、順次、150°Cにて2分間、250°Cにて2分間、320°Cにて2分間で乾燥させながら、イミド化を行い、接着フィルムを得た。

【0075】このようにして得られたポリイミド系接着フィルム間の密着性を、JICS6481に準拠して、界面引き剥し強さを測定することにより評価した。

【0076】（実施例2～7）表面処理剤を表1に示したものに変更した以外は、実施例1と同様の方法により、接着フィルムを作製し、続いて密着性を評価した。

【0077】（比較例1）基材となるポリイミドフィルムに加熱処理を施さないこと以外は、実施例1と同様にして接着フィルムを作製し、続いて密着性を評価した。

【0078】（比較例2）基材ポリイミドフィルムとなるポリイミドフィルムに表面改質剤による表面処理を施さない以外は、実施例1と同様にして接着フィルムを作製し、続いて密着性を評価した。

【0079】（比較例3）基材ポリイミドフィルムを、上下面に遠赤加熱バーを配置したオーブンで350°Cにて2分間、ピン枠に固定して加熱処理した後、常圧でプラズマ処理を施した。プラズマ処理は、アルゴン/ヘリウム雰囲気下で、10秒間、強度100w/m<sup>2</sup>で行なった。その後、実施例1と同様の方法で接着層を付与し、接着フィルムを作製して、密着性を評価した。

【0080】（比較例4）実施例1とは逆に、まず、基材ポリイミドフィルムに表面改質処理を施した後、加熱処理を施した。それ以外の条件はすべて実施例1と同様にして接着フィルムを作製し、密着性を評価した。

【0081】実施例1～7までの接着フィルムの引き剥がし強度および比較例1～4の接着フィルムの引き剥がし強度の測定結果を表1に示す。

【0082】

【表1】

	処理	引き剥がし強度 (kgf/cm)
実施例1	加熱→イソフォロンジアミン	1.2
実施例2	加熱→ジエチレントリアミン	0.99
実施例3	加熱→テトラエチレンベンタミン	0.89
実施例4	加熱→メンセンジアミン	0.83
実施例5	加熱→ヘキサメチレンジアミン	0.78
実施例6	加熱→シリコンジアミンLS-7430（信越化学製）	0.95
実施例7	加熱→アミノエチルビペラジン	1.05
比較例1	イソフォロンジアミンのみ	0.04
比較例2	加熱処理のみ	0.3
比較例3	加熱→プラズマ	0.26
比較例4	イソフォロンジアミン→加熱	0.6

【0083】表1から、本発明の接着フィルムの製造方法により得られる接着フィルムが、他の方法により得られる接着フィルムと比較して、基材ポリイミドフィルムと接着層との密着性が飛躍的に高いことがわかる。

【0084】

【発明の効果】本発明の接着フィルムの製造方法によれば、基材ポリイミドフィルムと接着層との密着性が強力

な接着フィルムが得られる。

【0085】本発明の接着フィルムは、その強い密着性の為に、多層FPC（フレキシブルプリント基板）や半導体装置のダイパッドボンディング用、半導体装置のリード固定用、あるいはCOL（Chip on Lead）又はLOC（Lead on Chip）、TAB（Tape Automated bonding）用等の実装用材料に用いられ得る。

---

フロントページの続き

(72)発明者 辻 宏之

大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学工業株  
式会社滋賀工場内

(72)発明者 片岡 孝介

大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学工業株  
式会社滋賀工場内

(72)発明者 長谷 直樹

大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学工業株  
式会社滋賀工場内

F ターム(参考) 4F071 AA60 AC12 AG01 AG16 AG17  
AG19 AG24 AG28 AH12 AH13  
BA09 BB13 BC01  
4F073 AA01 BA31 BB01 CA01 CA21  
EA24 GA01 GA05 GA11  
4F100 AH03B AK49A AK49C AR00C  
AS00B BA03 BA05 BA06  
BA07 BA13 EH462 EH661  
EJ011 EJ341 EJ421 EJ431  
EJ511 EJ551 EJ611 EJ861  
EJ862 GB43 JB16A JB16C  
JK06 JL11C